

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08171824
PUBLICATION DATE : 02-07-96

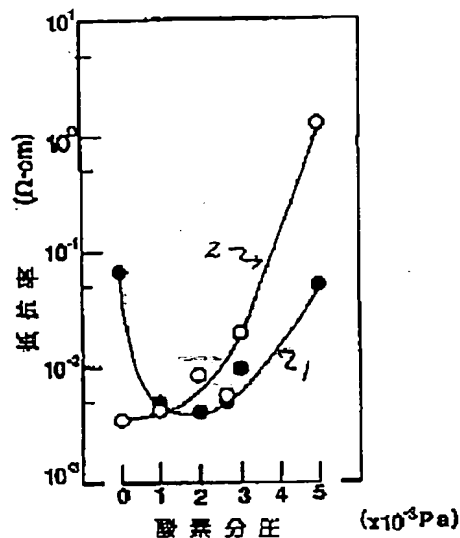
APPLICATION DATE : 27-03-94
APPLICATION NUMBER : 06079645

APPLICANT : GUNZE LTD;

INVENTOR : TAKADA SHINZO;

INT.CL. : H01B 13/00 C01G 19/02 C23C 14/08
C23C 14/34 C23C 16/40 // H01B 5/14

TITLE : MANUFACTURE OF TRANSPARENT
CONDUCTIVE FILM



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a transparent conductive film with improved chemical stability by forming a thin film whose main component is specified on a substrate by sputtering a target of an alloy or an oxide consisting of specified two metals in a prescribed gas mixture.

CONSTITUTION: A thin film consisting of Zn_2SnO_3 or ZnSnO_3 as a main component is formed on a substrate by sputtering a target of an oxide or an alloy containing Zn and Sn in a gas mixture of an inert gas and an oxidizing gas whose pressure ratio is controlled to be $1/10^2$ - $1/10^4$. Consequently, a transparent conductive film whose thermal and chemical stability against acids and alkalis is heightened, of which coloration is prevented, and which can cover the disadvantages of a ZnO-based transparent conductive film in which Al is added to a ZnO-based compound.

COPYRIGHT: (C) JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-171824

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 B 13/00

5 0 3 B

C 0 1 G 19/02

C 2 3 C 14/08

K 8939-4K

14/34

R 8939-4K

16/40

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D⁵ (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-79645

(22) 出願日 平成6年(1994)3月27日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成5年12月4日
日本物理学会・応用物理学会北陸支部主催の「平成5年
度日本物理学会・応用物理学会北陸支部合同講演会」に
おいて文書をもって発表

(71) 出願人 000001339

グンゼ株式会社

京都府綾部市青野町膳所1番地

(72) 発明者 南 内嗣

石川県金沢市八日市2丁目449-3 ミナ

ミ タタ^{*} ツク^{*}

(72) 発明者 高田 新三

石川県石川郡野々市町柳町110番地2 タ

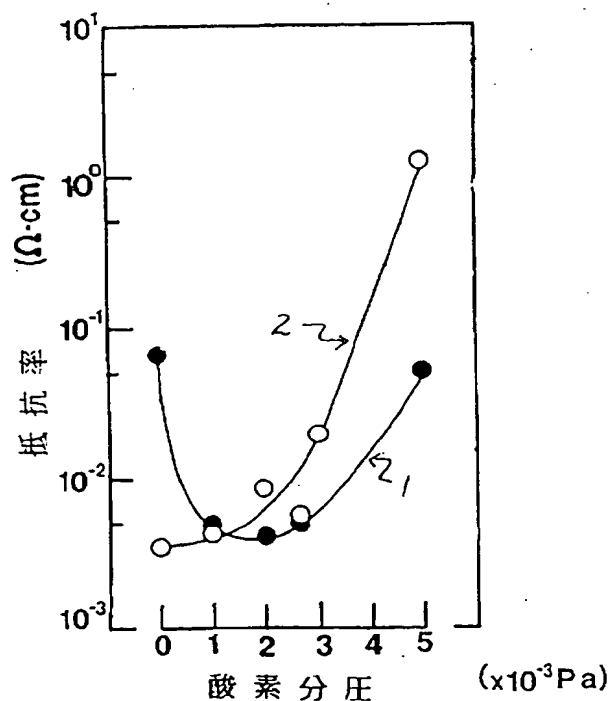
カタ シンゾ^{*} ウ

(54) 【発明の名称】 透明導電膜の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 ZnO系透明導電膜の持っている欠点をカバーできる、熱的、あるいは酸・アルカリに対する化学的安定性に優れ、低抵抗で高い可視光透過率を有する新しい透明導電膜を低温基板上に作製できる技術を提供する。

【構成】 本発明で採用しているSnO₂の導入範囲内であれば、抵抗率 $1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 以下、可視光透過率80%以上、そしてZnOの化学的安定性を大幅に向上させた新しい透明導電膜を実現できる。この組成範囲を採用することにより新規なエッチング特性を有し苛酷な環境下でも充分耐えられる透明導電膜や保護膜を提供できる。また、ZnO-SnO₂系酸化物あるいは3元系化合物から成るターゲットを用いて不活性ガス、例えば窒素、アルゴン等の雰囲気ガスに酸素ガスを微量に混入させて、その分圧を制御しスパッタ成膜することにより本発明の目的を達成することができる。本発明では該不活性ガスの全圧に対し、酸素ガス分圧が $1/10^2 \sim 1/10^4$ の範囲内で所望の値になるように制御し、膜形成を行なうことを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】亜鉛（Zn）と錫（Sn）を含む合金または酸化物から成るターゲットを用いて、不活性ガスと酸化性ガスから成る混合ガス雰囲気中でスパッタすることにより基体上に Zn_2SnO_4 あるいは $ZnSnO_3$ を主成分とする薄膜を形成してなることを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【請求項 2】前記不活性ガスの圧力に対する導入酸化性ガスの圧力比を $1/10^2 \sim 1/10^4$ の範囲で制御してスパッタすることにより基体上に Zn_2SnO_4 あるいは $ZnSnO_3$ を主成分とする薄膜を形成してなることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項 3】ZnおよびSn原料を含む、またはそれらの原料にドーパントとしてフッ素（F）を含む揮発性化合物および酸化剤または酸化促進剤をすべて個別容器に装填封入した後、該容器の導入口へ空気または窒素もしくはアルゴンを搬送ガスとして供給し、該容器内を通過させた後、または導入口を閉じたまま、原料あるいは添加物を含んだガスを排出口から引き抜き、連続的または間欠的に反応炉へ導く化学気相結晶成長（CVD）法により基体上に Zn_2SnO_4 あるいは $ZnSnO_3$ を主成分とする薄膜を形成してなることを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【請求項 4】前記揮発性化合物が少なくとも一種の亜鉛または錫を含むハロゲン化物、錯塩もしくは錯体化合物であり、それらと同時に酸化剤もしくは酸化促進剤として空気、水または過酸化水素もしくはそれらの混合気体を用いることにより基体上に該膜を形成してなることを特徴とする請求項3記載の透明導電膜の製造方法。

【請求項 5】基体上に形成する該透明導電膜の抵抗率が $1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 以下、およびその可視光透過率が80%以上の値を有することを特徴とする請求項1、2、3または4記載の透明導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は透明導電膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】各種ディスプレイ装置や薄膜太陽電池あるいは将来莫大な需要が見込まれる紫外線遮断、赤外線反射特性に優れた省エネルギー建築用窓硝子コーティング材料として、可視光透過率が高く、低抵抗な特性を有する透明導電膜が欠かせない。現在最も広く利用されている透明導電膜としては、金属酸化物薄膜が主であり、高い化学的安定性を有する酸化錫 SnO_2 系（Fまたはアンチモン（Sb）を添加したものが主として利用されている）、優れた電気的・光学的特性を誇る錫添加酸化インジウム $[SnO_2 - In_2O_3]$ 、以下ITOという）、さらに最近では、申請者らが開発した低コストで資源的にも全く問題がなく、ITOに匹敵する優れた電

気的・光学的特性を有する酸化亜鉛（ZnO）系（例えば、アルミニウム（Al）を添加した $ZnO:Al$ 、以下AZOという）透明導電膜が知られている。前記した諸機能を満たす材料としては、現在、AZOが最も有力な候補と言える。

【0003】AZO透明導電膜の製造法としては、スパッタ法、スプレー法、常圧または減圧CVD法、蒸着法、電着法等種々の方法が知られている（他の透明導電膜もほぼ同様である）。現在、1Paから 10^{-3} Paに至るガス圧力範囲の下で、高速・低温成膜が可能であり、かつ高い密着力を可能とするマグネトロンスパッタ法による成膜法が最も広く利用されている。その場合、スパッタガスとしては不活性ガス、もしくは不活性ガスに微量の還元ガスを混入した酸欠雰囲気が利用される。また基体としては、ガラスをはじめプラスチックフィルム等が利用されている。この製造法は、AZOに限らず透明導電膜の大面積成膜技術の一つとして多用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、上で述べたAZO透明導電膜は、電気的特性に優れているが化学的に不安定な性質を持つため、即ち、酸やアルカリに容易に侵されるため、 SnO_2 系透明導電膜に比べて耐環境特性に劣るという問題があった。一般に、化学量論的組成比の金属酸化物薄膜は普通絶縁体であるが、前記したように還元性雰囲気、即ち酸欠状態の中でスパッタすることにより比較的容易に非化学量論的組成比の導電性酸化物薄膜が得られる。しかしながら、酸欠雰囲気下でスパッタした膜では成分組成の制御が難しく、場合によっては着色するという問題があった。着色を防ぐためには膜に含まれる酸素の量を精密に制御しなければならない。しかしながらターゲットの酸化状態、雰囲気中の残留酸素の量及び還元性ガスの存在の有無やその量によって膜の電気的・光学的特性が著しく影響されるため、膜中の酸素量の制御は極めて困難を伴う。即ち、上述したように膜の着色を防ぐには膜製造時に酸素を導入する必要があるが、入れ過ぎると一挙に高抵抗化してしまい透明導電膜としての機能が大幅に損なわれてしまうという問題があった。特に、2元系化合物からなる酸化物薄膜では、製造時における雰囲気中の酸素量が作製する膜の電気的・光学的特性に敏感に反映するため製造しづらいという問題があった。

【0005】

【問題点を解決するための手段】そこで、ZnO系透明導電膜の持っている欠点をカバーできる、熱的、あるいは酸・アルカリに対する化学的安定性に優れた新しい透明導電膜を開発することを目的として、上で述べてきたように雰囲気酸素に敏感な2元系酸化物に替わって、 SnO_2 系透明導電膜の優れた化学薬品耐性も期待できる可能性を持つ Zn_2SnO_4 （亜鉛スタンネート）3元系

酸化物から成る、抵抗率 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の亜鉛スタンネット系透明導電膜を、分圧制御された酸化性ガス好ましくは酸素ガス／不活性ガスから成る混合ガス中でスパッタすることにより製造する方法を提供する。

【0006】具体的には、 ZnO-SnO_2 から成る焼成ターゲットを用いて不活性ガス、例えば窒素、アルゴン等の雰囲気ガスに酸素ガスを微量に混入させて、その分圧を制御しスパッタ成膜することにより本発明の目的を達成することができる。本発明では該不活性ガスの全圧に対し、酸素ガス分圧が $1/10^2\sim 1/10^4$ の範囲内で所望の値になるように制御し、膜形成を行なうことを特徴としている。

【0007】ここで、亜鉛および錫原料として亜鉛や錫を含む酸化物、ハロゲン化物、錯塩もしくは錯体化合物を、また四族、三族あるいは四族元素を含む添加物としては上記同様これら主元素を含む酸化物、ハロゲン化物、錯塩もしくは錯体化合物を、さらに酸素供給源は空気、水もしくは過酸化水素を用い、これらそれぞれをすべて個別容器に装填封入した後、該容器の導入口から空気または窒素もしくはアルゴンガスを導入し、バブリングした後原料あるいは添加物を含ませたガスを出口配管を通じて連続的または間欠的に反応炉へ導く化学気相結晶成長(CVD)法により膜形成を行うことにより酸化亜鉛-酸化錫系透明導電膜を製造できる。

【0008】

【作 用】本発明の目的に適う前記3元系化合物の組成範囲の実現には、酸素分圧の制御が重要な鍵となる。すなわち、酸素分圧の低い領域では膜の着色が著しく、また結晶性も悪い。そこで酸素分圧を加えることにより、多くの格子欠陥が減少、即ち大量にあった酸素空孔が適度な量まで減少し、もしくは格子間に存在していた不純物、例えば炭素のような原子が取り去られること、あるいはまた着色の原因になる可能性のある SnO 等のような低級酸化物の酸化により膜質が改善され電気的特性や光透過率が向上するという作用効果がある。このように酸素分圧の上に述べたような範囲の微量な添加やその制御は本発明の特徴である。ここで作製した膜にはスタンネット相である Zn_2SnO_4 や ZnSnO_3 または SnO_2 相のうち少なくとも一つの相が関与し、電気的、光学的特性に大きな影響を及ぼしているものと考えられる。特に ZnSnO_3 は Zn_2SnO_4 に比べて高い導電率を有する事から、この相が生成すれば膜の電気的特性に著しく影響を及ぼすことが考えられる。このような点からも本発明で提案している透明導電膜は従来知られている ZnO 系や SnO_2 系とは全く異質なものである。

【0009】また、該添加物あるいは不純物ドナーとして七族元素、三族元素または四族元素の導入により、例えばフッ素は酸素と置換することにより外因性ドナーとして、さらに三族のインジウムあるいは四族のチタニ

ウム等でも亜鉛と置き替わることにより上記同様外因性ドナーとして働き膜の低抵抗化に寄与する。以下、本発明を実施例により説明する。

【0010】

【実施例 1】 ZnO と SnO_2 を1:2のモル比で混合した後アルゴン中 1000°C で5時間焼成した焼成粉を直径80mmのステンレス製皿に詰めスパッタ用ターゲットとした。スパッタガスには酸素分圧を制御したアルゴン／酸素混合ガスを用いた。スパッタガス圧を0.6Paに設定し、導入酸素分圧を $3\times 10^{-3}\text{Pa}$ とし、ターゲット面に対し垂直に保持された室温のガラス基板上に高周波投入電力30Wで、スパッタ成膜を行なった。図1に、作製した ZnO-SnO_2 系薄膜における電気的特性の SnO_2 混入量依存性を示す。 ZnO に対する SnO_2 の混入量が1:2のモル比に相当する約67mol% (78.7重量%)の組成で抵抗率が $3\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ の極小値を示した。この組成付近で作製した膜の平均可視光透過率は80%以上であった。さらに、ほぼ基板全面にわたって $3\sim 6\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ の抵抗率、 $1\sim 2\times 10^{26}\text{cm}^{-3}$ のキャリア濃度および $20\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ のホール移動度を有する ZnO-SnO_2 系透明導電膜を作製できた。尚、基板温度、室温から 300°C に至る範囲において作製した結果、膜の抵抗率にほとんど変化が見られず $3\sim 6\times 10^{-3}\Omega$ という低い値にあることが分かった。このようにスパッタガスに酸素ガスを導入することにより、図2に示すように、低温基板上でも、Ar中、 300°C で作製した膜に匹敵する低い抵抗率を実現した。また、作製した膜は SnO_2 膜よりも還元ガスに対する耐性に優れていることが分かった。他方、 ZnO 膜よりも塩酸や水酸化ナトリウム等の酸やアルカリ雰囲気に対する化学的安定性が高かった。

【0011】

【実施例 2】実施例1と同じターゲットを用い、スパッタガスとしてアルゴン／酸素混合ガスを導入し、ガス圧を0.8Pa、酸素分圧を $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ にそれぞれ設定し、ターゲット面に対し平行に保持された室温のガラス基板上に高周波投入電力30Wで、スパッタ成膜を行なった。その結果、抵抗率 $2\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 、可視光透過率80%以上、キャリア濃度 $5\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、移動度 $22\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ という値を有する ZnO-SnO_2 系透明導電膜を作製できた。さらに還元ガスに対する耐性や、酸やアルカリ雰囲気に対する化学的安定性は実施例1の場合と同様であった。

【0012】

【実施例 3】実施例1および2で作製した ZnO-SnO_2 系透明導電膜に七族のドナー不純物としてフッ素を導入するため、ドーパントとしてフッ化第1錫(SnF_2)を SnO_2 に対し2mol%混入し、実施例1と同じ焼成温度で処理して作製した焼成粉をターゲット皿に

詰めた。スパッタガスとしてアルゴン／酸素混合ガスを導入し、ガス圧を0.8Pa、酸素分圧を 5×10^{-3} Paにそれぞれ設定し、ターゲット面に対し平行に保持された室温のガラス基板上に高周波投入電力30Wで、スパッタ成膜を行なった。その結果、抵抗率 $5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、可視光透過率80%以上、キャリア濃度 $5.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、移動度 $21 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ という値を有するZnO-SnO₂系透明導電膜を作製できた。SnO₂の替わりに酸化第1錫(SnO)を用いても、一方、SnF₂の替わりにZnF₂をZnOに混入しても、またSnF₂とZnF₂を同時にそれぞれ1/2ずつ前記実施例および本実施例と同様の方法で導入しても、ほぼ同様の電氣的、光学的特性が得られた。さらに作製したこれらの膜の還元ガスに対する耐性や、酸やアルカリ雰囲気に対する化学的安定性は実施例1および2の結果と同様であった。

[0013]

【実施例 4】実施例1および2で作製したZnO-SnO₂系透明導電膜に三族のドナー不純物としてインジウム(In)を導入するため、ドーパントとして酸化インジウム(In₂O₃)をZnOに対し2mol%混入し、実施例1と同じ焼成温度で処理して作製した焼成粉をターゲット皿に詰めた。スパッタガスとしてアルゴン／酸素混合ガスを導入し、ガス圧を0.8Pa、酸素分圧を 5×10^{-3} Paにそれぞれ設定し、ターゲット面に対し平行に保持された室温のガラス基板上に高周波投入電力30Wでスパッタ成膜を行なった。その結果、抵抗率 $3.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、可視光透過率80%以上、キャリア濃度 $8.9 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、移動度 $20 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ という値を有するZnO-SnO₂系透明導電膜を作製できた。さらに還元ガスに対する耐性や、酸やアルカリ雰囲気に対する化学的安定性は実施例1の場合と同様であった。

[0014]

【実施例 5】実施例1および2で作製したZnO-SnO₂系透明導電膜に四族のドナー不純物としてチタニウム(Ti)を導入するため、ドーパントとして酸化チタニウム(TiO₂)をZnOに対し2mol%混入し、実施例1と同じ焼成温度で処理して作製した焼成粉をターゲット皿に詰めた。スパッタガスとしてアルゴン／酸素混合ガスを導入し、ガス圧を0.8Pa、酸素分圧を 5×10^{-3} Paにそれぞれ設定し、ターゲット面に対し平行に保持された室温のガラス基板上に高周波投入電力30Wでスパッタ成膜を行なった。その結果、抵抗率 $7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 、可視光透過率80%以上、キャリア濃度 $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、移動度 $22 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ という値を有するZnO-SnO₂系透明導電膜を作製できた。さらに還元ガスに対する耐性や、酸やアルカリ雰囲気に対する化学的安定性は実施例1の場合と同様であった。

[0015]

【実施例 6】ZnおよびSn原料としてZnアセチルアセトネート[Zn(CH₃COCH₂COCH₃)₂; Zn(acac)₂]やSnアセテート[Sn(CH₃COO)₂]を用い、またOの供給源は、水を用い、これらそれぞれをすべてステンレス製容器に装填封入した後、Zn容器の導入口から窒素を40cc/min、一方Sn容器の導入口から窒素を100cc/min、酸化剤として水を充填した容器の導入口から窒素ガスを150cc/min導入し、バブリングした後、上記充填した材料を含む原料ガスをそれぞれ出口配管を通じて、炉内中心部250℃の均熱部分にセットされたガラス基板上に供給する化学気相結晶成長(CVD)法により膜形成を行った。その結果、抵抗率 $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 、可視光透過率80%以上、キャリア濃度 $1.3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、移動度 $23 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ という値を有するZnO-SnO₂系透明導電膜を作製できた。尚、酸化剤として水の代わりに空気や過酸化水素を用いても同様の電氣的、光学的特性を持つ膜を作製することができた。

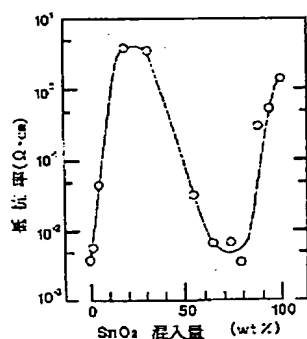
【0016】本発明になる透明導電膜は、前記実施例のみに限定されるものではなく、種々の原材料、例えば、前記実施例においては、Zn原料として[Zn(acac)₂]、Sn原料として[Sn(CH₃COO)₂]を使用しているが、Zn原料には、Znアセテート[Zn(CH₃COO)₂]、塩化亜鉛(ZnCl₂)のような錯体、あるいは塩もしくはハロゲン化物、さらにZn(OCH₃)₂、Zn(OC₂H₅)₂のようなアルコキシド、またジメチルZn[Zn(CH₃)₂]、ジエチルZn[Zn(C₂H₅)₂]のようなアルキル化合物等多くの錯塩や錯体が利用できる。一方、Sn原料にも、テトラプロポキシSn[Sn(O-i-C₃H₇)₄]、テトラ-n-ブトキシSn[Sn(O-n-C₄H₉)₄]のようなアルコキシド系、しゅう酸第1錫(SnC₂O₄)、塩化第2錫(SnCl₄)、錫アセチルアセトネート[Sn(C₄H₉)₂(C₅H₇O₂)₂]のような錫塩もしくは錫ハロゲン化物系、さらにはテトラメチル錫[Sn(C₂H₅)₄]、[Sn(C₂H₅)₄]のようなアルキル化合物等多くの錯塩や錯体を用いても製造できる。また、本発明による製造法以外の様々な公知の方法、例えば、スプレーパイロリシス法、ゾル-ゲル法、電着法、電子ビーム蒸着法、化学ビーム蒸着(CBD)法、あるいは通常の化学気相結晶成長(CVD)法や原料をすべてガス化し、それぞれを間欠的にリアクタへ供給するCVD法等でも製造できることは言うまでもない。

[0017]

【発明の効果】本発明で提案しているようにZnOにSnO₂を添加し、Zn₂SnO₄あるいはZnSnO₃系酸化物から成る薄膜(3元系酸化物薄膜)を形成することにより、ZnO透明導電膜の電氣的、光学的特性をそれ

ほど損なうことなく酸やアルカリに対する耐性を大幅に改善した新しい透明導電膜を提供出来るという顕著な効果が認められた。さらに本提案になる上記透明導電膜は SnO_2 透明導電膜の電気的特性を改善する効果と、この SnO_2 膜が極めて強い酸やアルカリに対する耐性をも持つため化学エッチングを困難にしていたという問題点を改善し、適度に化学エッチング出来る透明導電膜を室温程度の低温でも作製、提供できる等、二重の効果が認められた。即ち、 ZnO と SnO_2 のモル比を 1:2 とした酸化物を作製することにより、あるいはスタンネート相である Zn_2SnO_3 もしくは ZnSnO_3 と SnO_2 から成る酸化物を形成することにより、低温で成膜された ZnO 透明導電膜の電気的特性を大幅に改善で

【図1】



き、また、酸やアルカリに対する耐薬品性を大幅に改善出来、しかも SnO_2 の難エッチング性を改善できるという新しい効果が見出された。

【図面の簡単な説明】

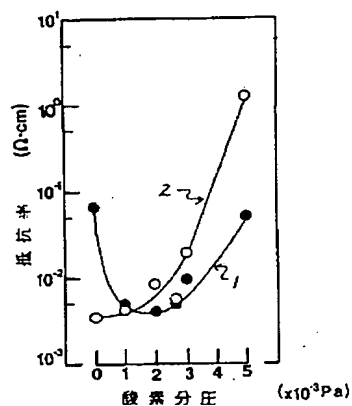
【図1】本発明の実施例で得られた該透明導電膜の SnO_2 混入量に対する抵抗率の変化を示す図である。

【図2】本発明の実施例で得られた該透明導電膜の導入酸素分圧に対する抵抗率の変化を示す図である。

【符号の説明】

- 10 1 室温基板上に作製した膜の抵抗率の変化を示す図である。
- 2 300℃の基板上に作製した膜の抵抗率の変化を示す図である。

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// H 0 1 B 5/14

A